#### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

**APPLICANT(s):** 

Reiko Ogura

**DOCKET:** 075834.00486

**SERIAL NO:** 

Unassigned

**GROUP ART UNIT:** Unassigned

FILED:

Herewith

**EXAMINER:** Unassigned

**INVENTION:** 

METHOD OF INJECTING ELECTROLYTIC SOLUTION, METHOD OF MANUFACTURING WET-TYPE PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE, AND METHOD OF MANUFACTURING

**WET-TYPE APPARATUS** 

**CUSTOMER NO.** 

33448

# SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Mail Stop Patent Application Commissioner for Patents P. O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

#### SIR:

Applicants hereby submit a certified copy of Japanese Patent Application Number JP2003-118472 filed April 23, 2003, and hereby claims priority in the attached United States patent application under the provisions of 35 USC §119. Applicants request that the claim for priority to this previously filed patent application be made of record in this application.

Date:

Respectfully submitted

Robert J. Depke

HOLLAND & KNIGHT LLC 131 South Dearborn Street, 30<sup>th</sup> Floor

Chicago, Illinois 60603 Tel: (312) 422-9050

**Attorney for Applicants** 

# **CERTIFICATE OF MAILING**

I hereby certify that this co	rrespondence is being deposited with the United States
Postal Service as Express Mail on _	4/16/04 in an envelope addressed to:
Mail S	Stop Patent Application
Comn	nissioner for Patents
P.O. H	Box 1450
Alexa	ndria, Virginia 22313-1450

Attorney for Applicants

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 4月23日

出 願 番 号

特願2003-118472

Application Number: [ST. 10/C]:

[JP2003-118472]

出 願
Applicant(s):

人

ソニー株式会社

2004年 1月28日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 0390110605

【提出日】 平成15年 4月23日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 31/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社

内

【氏名】 小倉 麗子

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082762

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉浦 正知

【電話番号】 03-3980-0339

【選任した代理人】

【識別番号】 100120640

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 幸一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043812

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201252

【プルーフの要否】 要

# 【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解液の注入方法、湿式光電変換素子の製造方法および湿式装置の製造方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一箇所が開放された電解液収容容器に電解液を注入するための電解液の注入方法であって、

遠心力を利用して上記電解液収容容器に電解液を注入するようにした ことを特徴とする電解液の注入方法。

【請求項2】 上記電解液収容容器の上記開放された一箇所に電解液を垂らし、この電解液に上記一箇所の部位から上記電解液収容容器の内部に向かう方向の力が少なくとも加わるように遠心力を加えるようにしたことを特徴とする請求項1記載の電解液の注入方法。

【請求項3】 上記電解液収容容器の上記開放された一箇所に電解液を垂らし、上記電解液収容容器を所定の中心の周りに回転する回転台上に上記開放された一箇所が内側に向くように固定し、この回転台を上記中心の周りに回転させることにより電解液を上記電解液収容容器に注入するようにしたことを特徴とする請求項1記載の電解液の注入方法。

【請求項4】 上記電解液収容容器の一断面の一方向の内部寸法が1 μ m以上200 μ m以下であることを特徴とする請求項1記載の電解液の注入方法。

【請求項5】 上記電解液収容容器の一断面の一方向の内部寸法が10μm 以上200μm以下であることを特徴とする請求項1記載の電解液の注入方法。

【請求項6】 上記電解液収容容器の一断面の一方向の内部寸法が20μm 以上150μm以下であることを特徴とする請求項1記載の電解液の注入方法。

【請求項7】 上記電解液の粘度が20cp以下であることを特徴とする請求項1記載の電解液の注入方法。

【請求項8】 上記電解液の粘度が10cp以下であることを特徴とする請求項1記載の電解液の注入方法。

【請求項9】 上記電解液収容容器の一断面の形状が長方形状であることを 特徴とする請求項1記載の電解液の注入方法。 【請求項10】 一箇所が開放された電解液収容部に電解液を注入するようにした湿式光電変換素子の製造方法であって、

遠心力を利用して上記電解液収容部に電解液を注入するようにした

ことを特徴とする湿式光電変換素子の製造方法。

【請求項11】 色素を担持させた半導体を含む半導体電極とこの半導体電極に対向する対向電極との間に電解液を注入するための電解液の注入方法であって、

上記半導体電極と上記対向電極との間の少なくとも一部に電解液を注入する過程と、

上記半導体電極および上記対向電極に遠心力を加える過程と、を有する ことを特徴とする電解液の注入方法。

【請求項12】 色素を担持させた半導体を含む半導体電極とこの半導体電極に対向する対向電極との間に電解液を注入するための電解液の注入方法であって、

上記半導体電極と上記対向電極との間の少なくとも一部に電解液を注入する過程と、

上記半導体電極および上記対向電極を回転させる過程と、を有する ことを特徴とする電解液の注入方法。

【請求項13】 一箇所が開放された電解液収容部に電解液を注入するようにした湿式装置の製造方法であって、

遠心力を利用して上記電解液収容部に電解液を注入するようにした ことを特徴とする湿式装置の製造方法。

# 【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1\ ]$ 

#### 【発明の属する技術分野】

この発明は、電解液の注入方法、湿式光電変換素子の製造方法および湿式装置の製造方法に関し、例えば、半導体微粒子からなる半導体層、特に色素により増感された半導体微粒子からなる半導体層を用いた湿式太陽電池の製造に適用して好適なものである。

# [0002]

# 【従来の技術】

太陽光を電気エネルギーに変換する光電変換素子である太陽電池は太陽光をエネルギー源としているため、地球環境に対する影響が極めて少なく、より一層の普及が期待されている。

# [0003]

太陽電池の材質としては様々なものが検討されているが、シリコンを用いたものが多数市販されており、これらは大別して単結晶または多結晶のシリコンを用いた結晶シリコン系太陽電池と、非晶質(アモルファス)シリコン系太陽電池とに分けられる。従来、太陽電池には、単結晶または多結晶のシリコン、すなわち結晶シリコンが多く用いられてきた。

# [0004]

しかし、結晶シリコン系太陽電池では、光(太陽)エネルギーを電気エネルギーに変換する性能を表す光電変換効率が、アモルファスシリコン系太陽電池に比べて高いものの、結晶成長に多くのエネルギーと時間とを要するため生産性が低く、コスト面で不利であった。

#### [0005]

また、アモルファスシリコン系太陽電池は、結晶シリコン系太陽電池と比べて 光吸収性が高く、基板の選択範囲が広い、大面積化が容易であるなどの特徴があ るが、光電変換効率が結晶シリコン系太陽電池より低い。さらに、アモルファス シリコン系太陽電池は、生産性は結晶シリコン系太陽電池に比べて高いが、結晶 シリコン系太陽電池と同様に製造に真空プロセスが必要であり、設備面での負担 は未だに大きい。

#### [0006]

一方、上記の問題を解決し、太陽電池のより一層の低コスト化に向けて、シリコン系材料に代えて有機材料を用いた太陽電池が長く研究されてきた。しかし、これらの太陽電池の多くは光電変換効率が1%程度と低く、実用化には至らなかった。

## [0007]

その中で1991年にグレッツェルらが提案した色素増感太陽電池は安価で高い光電変換効率を示し、また、従来のシリコン系太陽電池とは異なり製造の際に大掛かりな装置を必要としないことなどから注目されている(例えば、非特許文献1)。

# 【非特許文献1】

Nature, 353, p. 737(1991)

# [0008]

この色素増感太陽電池の一般的な構造は、透明導電性基板上に形成した酸化チタンなどの半導体多孔質膜に増感色素を組み合わせた半導体多孔質電極と、白金層などを基板上に形成して得られる対極とを組み合わせ、両極間にヨウ素やヨウ化物イオンなどの酸化・還元種を含む有機電解液を充填したものである。

# [0009]

従来、電解液を色素増感太陽電池の電解液収容部に注入する方法としては、色素増感太陽電池を構成する一方の基板に二つ穴を開けて片方の穴に電解液を垂らし、もう一方の穴を引圧にして電解液を含浸させる方法が知られている。このようにもう一方の穴を引圧にする必要があるのは、片方の穴に単に電解液を垂らしただけでは電解液収容部の全体に電解液が行き渡らないからである。

# [0010]

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上述の従来の電解液の注入方法では、色素増感太陽電池に二つも穴を 開けてしまうため、後にこの穴をふさぐ時に二箇所も封止しなければならなかっ たり、もう一方の穴を引圧にするための装置が専用の装置であるためにそのコス トや設置の時間がかかったりしてしまうという問題が生じていた。

# [0011]

従って、この発明が解決しようとする課題は、安価にかつ短時間で電解液を注入することができる電解液の注入方法および湿式光電変換素子の製造方法ならびに電解液を用いる各種の湿式装置の製造方法を提供することにある。

## $[0\ 0\ 1\ 2]$

#### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、この発明の第1の発明は、

一箇所が開放された電解液収容容器に電解液を注入するための電解液の注入方法であって、

遠心力を利用して電解液収容容器に電解液を注入するようにした ことを特徴とするものである。

# [0013]

電解液を注入する場合、具体的には、電解液収容容器の開放された一箇所に電解液を垂らし、この電解液にその一箇所の部位から電解液収容容器の内部に向かう方向の力が少なくとも加わるように遠心力を加える。遠心力の加え方に特に制限はないが、生産性向上の観点からは、例えば、電解液収容容器の開放された一箇所に電解液を垂らし、この電解液収容容器を、所定の中心の周りに回転する回転台上にその開放された一箇所が内側(中心側)に向くように一個または複数個固定し、この回転台をその中心の周りに回転させることにより電解液を電解液収容容器に注入する。電解液を垂らす前に電解液収容容器を回転台上に固定し、その後電解液収容容器の開放された一箇所に電解液を垂らしてから、この回転台を回転させることにより電解液を電解液収容容器に注入するようにしてもよい。

# $[0\ 0\ 1\ 4]$

電解液収容容器の断面の一方向の内部寸法は、一般には $1\mu$  m以上 $200\mu$  m 以下、典型的には $10\mu$  m以上 $200\mu$  m以下、より典型的には $20\mu$  m以上 $150\mu$  m以下である。電解液収容容器の内部の形状は、典型的には、一方向の辺の長さ(例えば、上記のように $1\mu$  m以上 $200\mu$  m以下の長さ)が他の辺の長さに比べて極端に短い直方体状であり、その断面形状は平たい長方形状である。また、電解液の粘度は使用する電解液の種類などによって異なるが、一般には $200\mu$  m以下、典型的には $100\mu$  m以下である。

#### [0015]

電解液の電解質は酸化還元対と溶媒とにより構成される。酸化還元対は、具体的には、例えば、ヨウ素( $I_2$ )とヨウ素化合物(金属ヨウ化物、有機ヨウ化物など)との組み合わせ、臭素( $B_{r_2}$ )と臭素化合物(金属臭化物、有機臭化物など)との組み合わせのほか、フェロシアン酸塩/フェリシアン酸塩やフェロセ

ン/フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール/アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノン/キノンなどを用いることができる。上記の金属化合物のカチオンとしてはLi、Na、K、Mg、Ca、Csなど、上記の有機化合物のカチオンとしてはテトラアルキルアンモニウム類、ピリジニウム類、イミダゾリウム類などの4級アンモニウム化合物が好適であるが、これらに限定されるものではなく、必要に応じてこれらを2種類以上混合して用いることもできる。この中でも、I2とLiI、NaIやイミダゾリウムヨーダイドなどの4級アンモニウム化合物を組み合わせた電解質が好適である。電解質塩の濃度は溶媒に対して0.05~5Mが好ましく、さらに好ましくは0.2~1Mである。I2やBr2の濃度は0.0005~1Mが好ましく、さらに好ましくは0.0001~0.1Mである。開放電圧、短絡電流を向上させる目的で4-tert-ブチルピリジン、2-n-プロピルピリジン、カルボン酸などの各種添加剤を加えることもできる。

# $[0\ 0\ 1\ 6]$

上記電解液の溶媒としては、水、アルコール類、エーテル類、エステル類、炭酸エステル類、ラクトン類、カルボン酸エステル類、リン酸トリエステル類、複素環化合物類、ニトリル類、ケトン類、アミド類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、ジメチルスルホキシド、スルフォラン、Nーメチルピロリドン、1,3ージメチルイミダゾリジノン、3ーメチルオキサゾリジノン、炭化水素などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらを単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。また、溶媒としてテトラアルキル系、ピリジニウム系、イミダゾリウム系4級アンモニウム塩の室温イオン性液体を用いることも可能である。

## $[0\ 0\ 1\ 7]$

色素増感湿式太陽電池に一般的に用いられる電解液の粘度の例をいくつか挙げると、溶媒としてそれぞれメタノール、アセトニトリル、プロピレンカーボネートを用いた場合には約0.55cp、約0.38cp、約2.3cpである。色素増感湿式太陽電池の光電変換効率の向上を図るために、粘性を低くしてイオンの拡散をスムーズにするために常温溶融塩(例えば、DMPII(1-propy1-2,3 di

7/

methylimidazolium iodide)など)と混合させることも多いため、電解液の粘度は上記のものよりも低いことが多い。

## [0018]

この発明の第2の発明は、

一箇所が開放された電解液収容部に電解液を注入するようにした湿式光電変換素子の製造方法であって、

遠心力を利用して電解液収容部に電解液を注入するようにした ことを特徴とするものである。

## [0019]

この湿式光電変換素子においては、一般的には、透明導電性基板上に半導体微粒子からなる半導体層を形成するとともに、他の基板上に白金などの対極を形成し、これらの基板を半導体層と対極とが所定の間隔で互いに対向するように保持し、電解液注入用の開口部を残してこれらの基板の外周部を封止材で封止する。このようにしてこれらの基板の間に形成された空間が電解液注入部となる。半導体微粒子としては、例えば、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンが用いられる。封止材は特に制限されないが、対光性、絶縁性、防湿性を備えた材料が好ましく、例えば、エポキシ樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル系接着剤、EVA(エチレンビニルアセテート)、アイオノマー樹脂、セラミック、熱融着フィルムなどを用いることができる。

この湿式光電変換素子においては、電解液収容部を電解液収容容器に対応させれば、第1の発明に関連して述べた上記のことが成立する。

## [0020]

この発明の第3の発明は、

色素を担持させた半導体を含む半導体電極とこの半導体電極に対向する対向電極との間に電解液を注入するための電解液の注入方法であって、

半導体電極と対向電極との間の少なくとも一部に電解液を注入する過程と、 半導体電極および対向電極に遠心力を加える過程と、を有する ことを特徴とするものである。

#### [0021]

この発明の第4の発明は、

色素を担持させた半導体を含む半導体電極とこの半導体電極に対向する対向電 極との間に電解液を注入するための電解液の注入方法であって、

半導体電極と対向電極との間の少なくとも一部に電解液を注入する過程と、

半導体電極および対向電極を回転させる過程と、を有する

ことを特徴とするものである。

[0022]

この発明の第5の発明は、

一箇所が開放された電解液収容部に電解液を注入するようにした湿式装置の製造方法であって、

遠心力を利用して電解液収容部に電解液を注入するようにした

ことを特徴とするものである。

[0023]

ここで、湿式装置には上記の湿式光電変換素子が含まれるほか、電解液を電解 液収容部に注入して使用する各種の湿式装置が含まれる。

第1および第2の発明に関連して述べた上記のことは、その性質に反しない限り、第3、第4および第5の発明にも同様に成立する。

[0024]

上述のように構成されたこの発明によれば、例えば、電解液収容容器あるいは 電解液収容部の開放された一箇所に電解液を垂らし、この電解液収容容器あるい は電解液収容部を回転させるなどして遠心力を加えることにより、この遠心力の 作用でその電解液を電解液収容容器あるいは電解液収容容器の内部に行き渡らせ ることができる。

(0025)

【発明の実施の形態】

以下、この発明の一実施形態について図面を参照しながら説明する。

この一実施形態においては、この発明を色素増感湿式太陽電池の製造に適用した場合について説明する。

図1はこの色素増感湿式太陽電池の製造途中の状態を示す斜視図、図2は図1

のII-II線に沿っての断面図である。

## [0026]

図1および図2に示すように、この一実施形態においては、透明導電性基板1 上に色素を担持した半導体微粒子からなる半導体層(図示せず)が形成されたものと、透明基板2上に対極として白金層(図示せず)が形成されたものとを、それらの半導体層および白金層が所定の間隔で互いに対向するように保持し、その外周部を一辺を除いて封止材3によって封止する。これによって、半導体微粒子からなる半導体層が形成された透明導電性基板1と白金層が形成された透明基板2との間に、一端部4aが開放した偏平の直方体形状を有するポケット状の電解液注入部4が形成される。以下においては、この封止後の透明導電性基板1および透明基板2の全体を色素増感湿式太陽電池と言う。

## [0027]

電解液注入部 4 の幅 $W_1$  は例えば 2 0~1 5 0  $\mu$  m、幅 $W_2$  は例えば 1 c m程度、長さ L は例えば 1 c m程度である。透明導電性基板 1 および透明基板 2 は、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)のフィルム上にインジウムースズ複合酸化物(ITO)を透明電極として形成したものである。半導体層を構成する半導体微粒子としては、例えばアナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンを用いる。封止材 3 としては、例えば、EVAフィルムとエポキシ接着剤とを用いる。

## [0028]

次に、図3に示すように、色素増感湿式太陽電池の電解液注入部4の開放された一端部4aに電解液5を垂らす。この電解液5の量は電解液注入部4に入れるべき量とする。電解液5としては、例えば、LiI(0.5M)、 $I_2$ (0.05M)、tertーブチルピリジン(0.5M)のプロピレンカーボネート/エチレンカーボネート(1/1)溶液を用いる。

次に、図4に示すように、電解液注入部4の一端部4aに電解液5を垂らした 色素増感湿式太陽電池をターンテーブル6上に複数置いて固定する。このとき、 例えばその透明導電性基板1が下になり、かつ、電解液注入部4の一端部4aが ターンテーブル6の回転中心に向くようにする。ここで、ターンテーブル6の回 転中心と電解液注入部4の一端部4aとの間の距離(回転半径)は例えば約3cmとする。

# [0029]

次に、ターンテーブル6を所定の回転数、例えば500rpmで回転させる。 この回転により、ターンテーブル6上に固定された各色素増感湿式太陽電池の電 解液注入部4の一端部4aに垂らした電解液5に遠心力が働き、この遠心力の作 用で電解液5は電解液注入部4の奥に入り込み、その全体に行き渡るようになる 。このようにして、図5に示すように、電解液注入部4への電解液5の注入が完 了する。

この後、図6に示すように、各色素増感湿式太陽電池の電解液注入部4の一端 部4 a も封止材3で封止する。これによって、目的とする色素増感湿式太陽電池 が製造される。

## [0030]

以上のように、この一実施形態によれば、電解液注入部4の開放された一端部4 a に電解液5を垂らし、この電解液5に電解液注入部4の内部に向かう方向の遠心力が加わるようにしていることにより、電解液注入部4の内部に容易に電解液5を注入することができる。この電解液5の注入に要する時間は、従来は約2時間もかかっていたのに対し、例えば約1~2分と極めて短時間である。また、この場合、電解液注入部4の一端部4 a だけを開放しておけばよいので、電解液5の注入後にこの一端部4 a だけをふさげばよく手間がかからないだけでなく、従来のように引圧にするための装置が不要である。このため、電解液5を極めて低コストで注入することができ、ひいては色素増感湿式太陽電池を低コストで製造することができる。

#### $[0\ 0\ 3\ 1]$

以上、この発明の一実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

例えば、上述の一実施形態において挙げた数値、構造、形状、材料、プロセスなどはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる数値、構造、形状、

材料、プロセスなどを用いてもよい。

## [0032]

また、電解液注入部4への電解液の注入方法としては、例えば、図7、図8および図9に示す方法を用いてもよい。図7に示す例では、色素増感湿式太陽電池をその主面に垂直な軸7の周りに回転させる。図8に示す例では、色素増感湿式太陽電池を二等分する軸8の周りに回転させる。図9に示す例では、色素増感湿式太陽電池を二等分する軸8の周りに回転させる。図9に示す例では、色素増感湿式太陽電池の外側にあり、電解液注入部4の一端部4aに平行でかつこれと同一平面上の軸9の周りに一つまたは複数の色素増感湿式太陽電池を回転させる。

# [0033]

## 【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、遠心力を利用して電解液収容容器あるいは電解液収容部に電解液を注入するようにしていることにより、安価にかつ 短時間で電解液を注入することができる。

# 【図面の簡単な説明】

#### 図 1

この発明の一実施形態による色素増感湿式太陽電池の製造方法を説明するための斜視図である。

#### [図2]

図1に示す色素増感湿式太陽電池のII-II線に沿っての断面図である。

#### 【図3】

この発明の一実施形態による色素増感湿式太陽電池の製造方法を説明するための断面図である。

#### 【図4】

この発明の一実施形態による色素増感湿式太陽電池の製造方法を説明するための平面図である。

#### 【図5】

この発明の一実施形態による色素増感湿式太陽電池の製造方法を説明するための断面図である。

# 【図6】

この発明の一実施形態による色素増感湿式太陽電池の製造方法を説明するための断面図である。

## 【図7】

この発明による電解液の注入方法の他の例を説明するための略線図である。

# 【図8】

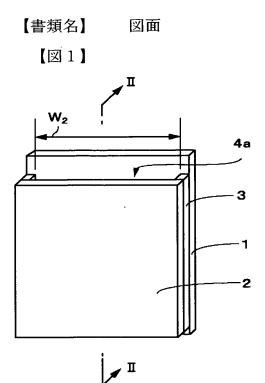
この発明による電解液の注入方法の他の例を説明するための略線図である。

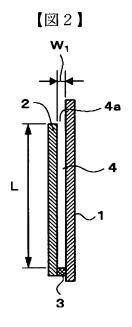
# 【図9】

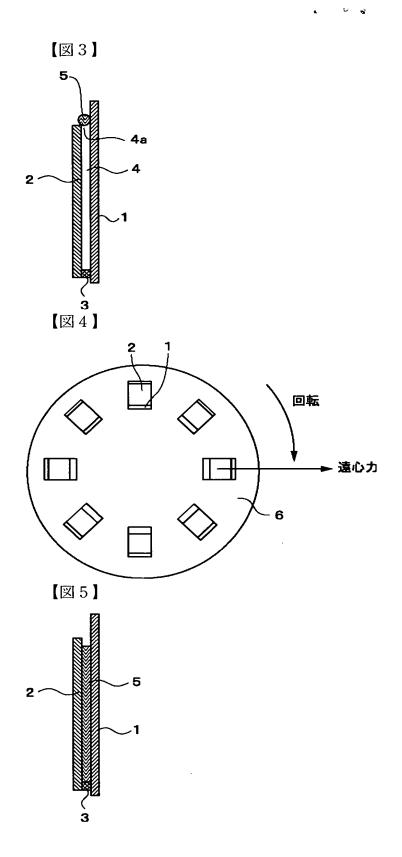
この発明による電解液の注入方法の他の例を説明するための略線図である。

# 【符号の説明】

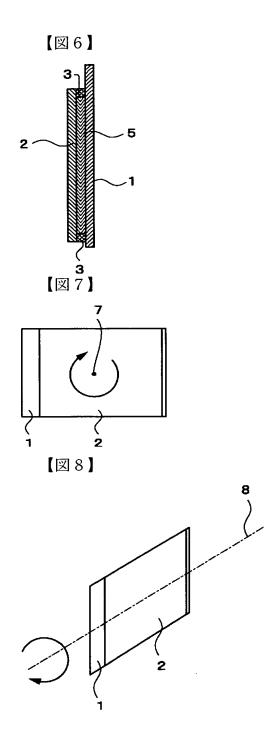
1…透明導電性基板、2…透明基板、3…封止材、4…電解液注入部、5…電解液、6…ターンテーブル



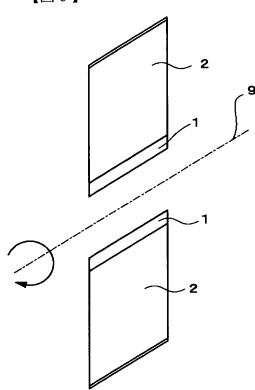












【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価にかつ短時間で電解液を注入することができる電解液の注入方法および湿式光電変換素子の製造方法ならびに電解液を用いる各種の湿式装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 湿式光電変換素子に一箇所4 a が開放された電解液収容部4を設ける。この電解液収容部4の一箇所4 a に電解液5を垂らした後、湿式光電変換素子を回転させ、遠心力の作用により電解液5を電解液収容部4の内部に注入する。電解液収容部4の内部の最小幅は例えば20~120μmである。

【選択図】 図3

特願2003-118472

出願人履歴情報

識別番号

[000002185]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社